



AValiação Catalítica da Peneira Molecular Zr-KIT-6 na Produção de Ésteres Metílicos

Jéssica Raiane Barbosa da Silva ¹
Bruno Taveira da Silva Alves ²
José Jailson Nicácio Alves ³
Bianca Viana de Sousa Barbosa ⁴

RESUMO

Devido as vantagens técnicas e ambientais oferecidas pela catálise heterogênea na reação de transesterificação, pesquisas vêm sendo realizadas a fim de superar limitações na produção industrial de biodiesel. O biodiesel tem se destacado como uma alternativa de biocombustível por possuir propriedades como caráter não tóxico, teor zero de enxofre e de compostos aromáticos, além de ser biodegradável. O presente trabalho visa avaliar o efeito da incorporação do zircônio à estrutura da peneira molecular mesoporosa KIT-6, visando sua aplicação na reação de transesterificação metílica do óleo de soja. Os catalisadores $x\text{Zr-KIT-6}$ ($x = \text{Si/Zr} = 10, 20 \text{ e } 30$) foram preparados através do método hidrotérmico direto com a seguinte proporção molar: 1 TEOS: 0,017 P123: 1,83 HCl: 195 H₂O: 1,31 BuOH: $x\text{Zr}$. Os catalisadores obtidos foram caracterizados através das análises termogravimétrica e de difração de raios X. Os resultados indicaram a formação de uma estrutura cúbica de corpo centrado $Ia\bar{3}d$, característica do KIT-6, mesmo após a incorporação do metal. Posteriormente foram aplicados na reação de transesterificação, utilizando planejamento fatorial do tipo $2^2 + 3\text{PtCt}$, cujos fatores avaliados foram as razões molares de óleo/álcool e Si/Zr. Os óleos obtidos foram caracterizados através das técnicas de cromatografia gasosa, densidade e índice de acidez. Os resultados apresentaram baixas conversões em ésteres metílicos, o que proporcionou valores de densidade e índice de acidez acima das especificações estabelecidas pela ANP. Através da análise estatística de dados, pode-se concluir que nenhum dos fatores influencia significativamente na variável dependente.

Palavras-chave: Material mesoporoso, Reação de transesterificação, Zircônio, KIT-6.

INTRODUÇÃO

Desde o século passado, a principal fonte de energia mundial são os combustíveis derivados do petróleo. Contudo, previsões de que esse recurso deva chegar ao fim, adicionadas às crescentes preocupações com o ambiente, têm incentivado a busca de fontes de energia renovável (GHASSAN *et al.*, 2003). Desta forma, o biodiesel aparece como uma alternativa de biocombustível por possuir características como caráter não tóxico, teor zero de enxofre e de

¹ Graduanda do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, jessicaraiane@eq.ufcg.edu.br;

² Doutorando do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, brunotdsa@gmail.com;

³ Professor, Doutor do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, jailson@eq.ufcg.edu.br;

⁴ Professora orientadora, Doutora do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, biancavianaeq@gmail.com;



compostos aromáticos, elevado número de cetano, teor médio de oxigênio, maior ponto de fulgor e menor emissão de partículas, CH₄, CO e CO₂ (FERRARI *et al.*, 2005). O método para obtenção do biodiesel mais utilizado industrialmente é a transesterificação alcoólica, utilizando-se catalisadores homogêneos, devido ao processo ser mais rápido e exigir temperaturas amenas. O método consiste na reação entre um triglicerídeo e um monoálcool primário, normalmente metanol ou etanol, na presença de um catalisador, gerando uma mistura de ésteres dos ácidos graxos correspondentes, liberando como subproduto, o glicerol (DEMIAN, 2010; PEREIRA, 2016).

Embora a catálise homogênea tenha sido a mais comumente usada na indústria, devido a sua velocidade e eficiência, esta rota catalítica apresenta alguns inconvenientes. Entre eles, a não reutilização do catalisador e o procedimento requerer muitas etapas de lavagem com água para uma completa eliminação do catalisador homogêneo no produto final. Já a catálise heterogênea, possibilita a fácil separação e reutilização do catalisador, o que minimiza a geração de efluentes. Contudo, os catalisadores heterogêneos exigem condições reacionais mais severas, como altas temperaturas e maior tempo de reação (UCHOA, 2017).

Materiais mesoporosos, como a peneira molecular KIT-6, têm sido utilizados como suporte catalítico para a formação de catalisadores heterogêneos. Sua estrutura é formada por um sistema de redes tridimensionais bicontínuas e interpenetrantes de canais, que facilitam a difusão de reagentes para os mesoporos e a dispersão de produtos desses durante reações químicas (XU *et al.*, 2014). Além disso, esse material possui largo diâmetro médio de poro, estrutura simétrica cúbica tridimensional *Ia3d*, área superficial elevada e grande volume de poro (DOU *et al.*, 2011). Contudo, por apresentarem apenas sílica amorfa em sua estrutura, torna-se necessária a adição de metais para melhorar o seu desempenho catalítico (FERNANDES *et al.*, 2015).

O zircônio pode ser suportado em peneiras moleculares por apresentar atividade e seletividade em reações, como as sínteses de Fischer-Tropsch e a de metanol (MONTEIRO, 2005). Além de possuir características químicas e físicas relevantes, tais como: excelentes propriedades ópticas, térmicas, físicas, elétricas e mecânicas mesmo em alta temperatura, resistência à corrosão e resistência a sofrer redução em meios redutores (PEREIRA, 2017).

Com base nesse contexto, esta pesquisa propõe avaliar o efeito da síntese direta do catalisador KIT-6 incorporado com diferentes teores de zircônio, visando avaliar o seu desempenho catalítico através de sua aplicação na reação de transesterificação do óleo de soja.



METODOLOGIA

Síntese da Peneira Molecular KIT-6

A síntese da peneira molecular KIT-6 foi realizada a partir da metodologia desenvolvida por Kleitz *et al.* (2003). A amostra preparada, apresenta a seguinte proporção molar:

1 TEOS: 0,017 P123: 1,83 HCl: 195 H₂O: 1,31 BuOH

A síntese se iniciou com a dissolução do Pluronic P123 (EO₂₀PO₇₀EO₂₀, Sigma-Aldrich) em água deionizada e ácido clorídrico (HCl, 37%, Vetec), o sistema foi mantido sob agitação constante com temperatura de aproximadamente 35 °C. Após 6 h, adicionou-se o butanol (BuOH, Dinâmica Química Contemporânea Ltda) e, após 1 h, a fonte sílica tetraetilortosilicato (TEOS, Sigma-Aldrich) foi gotejada à mistura e o gel de síntese permaneceu a mesma temperatura sob agitação constante por 24 h. Então, o gel foi transferido para recipientes de teflon e, em seguida, inseridos em autoclaves de aço inoxidável. Feito isso, o conjunto foi levado à estufa a 100 °C para tratamento hidrotérmico, por um período de 24 h. Após ser retirado da estufa, o material foi resfriado e lavado com água deionizada em um sistema de filtração a vácuo, até atingir pH neutro e então seco em estufa a 80 °C por 12 h. Por fim, o material obtido foi calcinado sob fluxo de ar sintético, da temperatura ambiente até 550 °C, com taxa de fluxo de 150 mL·min⁻¹ e rampa de aquecimento de 3 °C·min⁻¹, permanecendo nestas condições por 5 h.

Síntese dos Catalisadores *x*Zr-KIT-6

A síntese dos catalisadores *x*Zr-KIT-6 ($x = \text{Si/Zr}$) foi realizada utilizando o método hidrotérmico com incorporação da zircônia diretamente na estrutura, com valores de $x = 10, 20$ e 30. Após dissolver o direcionador orgânico em uma solução contendo água deionizada e ácido clorídrico, o sistema foi mantido sob agitação constante com temperatura de aproximadamente 35 °C por 4 h, para dissolução completa do surfactante. Logo após, uma quantidade apropriada de oxicloreto de zircônio (ZrOCl₂·8H₂O, Vetec) foi adicionada lentamente à mistura que permaneceu sob as mesmas condições por mais 2 h. Então, a síntese seguiu analogamente a anterior com exceção da calcinação que foi realizada a 700 °C por 6h com taxa de aquecimento de 5 °C·min⁻¹ sob fluxo de ar sintético (150 mL·min⁻¹).



Caracterização dos Catalisadores

Análise termogravimétrica (TG/DrTG): A análise térmica foi realizada através de um Thermogravimetric Analyzer TGA-51 Shimadzu acoplado a um computador monitorado pelo Software TA-60 WS Collection Monitor. As amostras foram analisadas da temperatura ambiente a 1000 °C, a uma taxa de aquecimento de 5 °C·min⁻¹ e uma taxa de fluxo de 50 mL·min⁻¹, sob o ar.

Difratometria de Raios-X: Foi efetuada através do método de pó, utilizando o equipamento SHIMADZU XRD-6000[®] com radiação CuK α , operando à uma tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, tempo por passo de 0,6 s e varredura de $2\theta = 0,2$ à 4°.

Planejamento Fatorial b^k

Foi empregado um planejamento experimental do tipo b^k com adição de triplicata do ponto central (PtCt). Para elaborar a análise estatística dos dados, foi utilizado o software estatístico Minitab 19.0[®]. Através deste software, foi possível obter a Análise de Variância (ANOVA), o modelo matemático que caracteriza os dados experimentais, os efeitos das variáveis sobre as repostas e o gráfico de curva de contorno.

Avaliação Catalítica – Reação de Transesterificação

Os catalisadores xZr-KIT-6 foram utilizados na reação de transesterificação metílica do óleo de soja, utilizando como condições reacionais fixas, o percentual de catalisador de 3%, a temperatura de 150 °C e o tempo de 4 h.

Inicialmente, foram adicionados ao reator, o catalisador, o óleo de soja (Liza) e o metanol (MeOH, Grupo Química), obedecendo o planejamento experimental empregado. Após o término da reação, o produto obtido foi centrifugado para remoção do catalisador e, posteriormente transferido para um funil de decantação, onde permaneceu por um período de 18 h, para que houvesse a completa separação das fases. Em seguida, removeu-se a glicerina e o processo de lavagem do óleo obtido foi então iniciado. Primeiramente, foram adicionados ao funil de decantação 15 mL de uma solução aquosa de HCl à 10%, após 15 min a fase aquosa foi removida e repetiu-se a lavagem. Este processo também foi realizado com água deionizada até que o produto da reação atingisse pH neutro. Posteriormente, o produto obtido foi submetido



à etapa de secagem com sulfato de magnésio (MgSO_4 , Sigma-Aldrich) por um período de 2 h e, logo após, o mesmo foi centrifugado e, por fim, o óleo obtido foi caracterizado.

Caracterizações do Biodiesel

Índice de Acidez: Para efetuar o teste de índice de acidez, pesou-se 0,4 g da amostra de biodiesel e, logo após, adicionou-se em um erlenmeyer, 5 mL de uma solução de éter etílico ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, ProQuimios) com álcool etílico ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, NEON), na proporção 2:1. A mistura foi então agitada e, em seguida, adicionou-se 2 gotas do indicador fenolftaleína ($\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_4$). Por fim, titulou-se a mistura com hidróxido de potássio (KOH, 1 M, ProQuimios), até a alteração de cor. Então, com base no volume gasto de KOH na titulação, calculou-se o índice de acidez.

Densidade: Para determinar a densidade do biodiesel, foi utilizado o densímetro da marca Anton Paar[®] Density Master DMA 4100 M com precisão de $5 \times 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ a temperatura de 20 °C.

Cromatografia Gasosa: A cromatografia foi executada em fase gasosa por meio de um cromatógrafo a gás, da marca Shimadzu, modelo CG 2010 Plus[®], acoplado com detector de ionização em chama (FID), injetor split/splitless, autoinjeter AOC-20i e coluna RTX-WAX com dimensão de 30 m de comprimento, 0,32 μm de diâmetro e 0,25 μm de espessura do filme (Restek Corporation[®]). Foi realizada a comparação pelos tempos de retenção de ésteres do biodiesel e os tempos de retenção do mix de padrões de C14, C17 e C24.

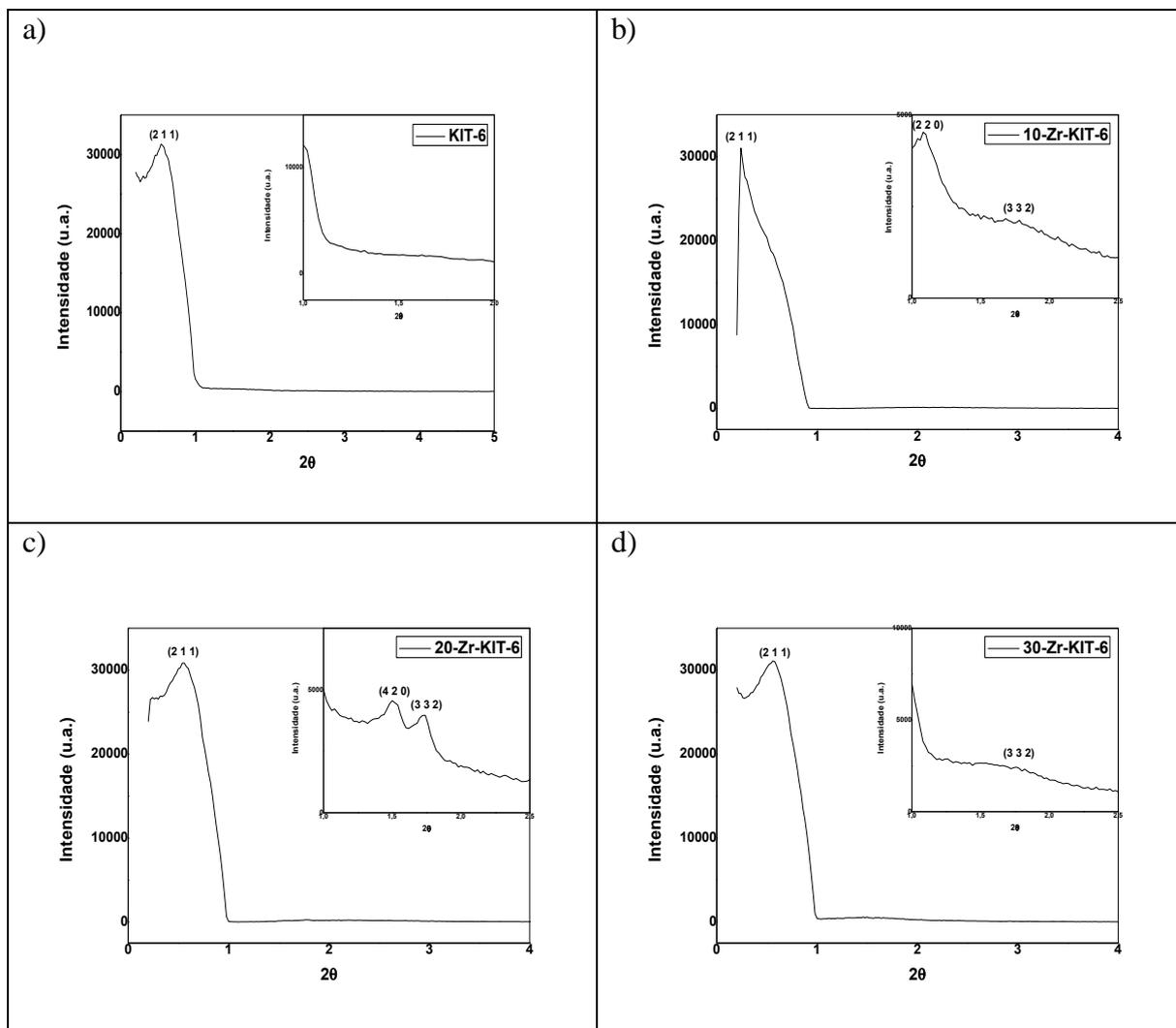
RESULTADOS E DISCUSSÃO

Difração de Raios X (DRX)

A Figura 1 apresenta os difratogramas (a) da peneira molecular KIT-6 e dos catalisadores (b) 10Zr-KIT-6, (c) 20Zr-KIT-6 e (d) 30Zr-KIT-6.



Figura 1. Difratogramas (a) da peneira molecular KIT-6 e dos catalisadores (b) 10Zr-KIT-6, (c) 20Zr-KIT-6 e (d) 30Zr-KIT-6.



Ao analisar o difratograma apresentado na Figura 1 (a), é possível observar um pico de reflexão intenso e perceptível com índice de Miller (2 1 1) relacionado a mesoestrutura cúbica de corpo centrado $Ia3d$. O aparecimento de outras reflexões com intensidades menores e ângulos um pouco maiores, correspondentes aos planos (2 2 0) e (3 3 2), não está bem explicita no difratograma, o que indica que a estrutura não apresenta uma longa faixa de ordenação. Já os difratogramas dos catalisadores x Zr-KIT-6 apresentaram semelhanças ao material puro (Figura 1a), pois a mesoestrutura cúbica centrada $Ia3d$ foi preservada, mesmo após a incorporação de diferentes teores do agente funcionalizante.

Ao fazer a ampliação na faixa de 2θ entre 1 e 2°, observa-se na Figura 1 (b) que, o aumento da razão Si/Zr proporcionou o aparecimento de reflexões menos intensas (2 2 0) e (3 3 2), o que sugere que o material sintetizado se encontra organizado. A região do plano (3 3 2)



também pode ser analisada nas demais amostras, contudo a amostra 20-Zr-KIT-6 (Figura 1c) apresenta uma reflexão discreta (4 2 0) correspondente a essa região.

A partir dos dados apresentados na Tabela 1 percebe-se que, o aumento do teor de Zr na estrutura mesoporosa da peneira molecular KIT-6 provoca uma diminuição na posição do índice de Miller (2 1 1), ou seja no ângulo 2θ . Além disso, ao analisar os valores da parâmetro de rede (a_0), que é uma grandeza utilizada para descrever a célula unitária de uma estrutura cristalina, verifica-se um elevado valor em relação a amostra pura. Isso ocorre devido a presença do átomo de zircônio, pois ele tem um raio atômico maior do que o silício, provocando um espessamento da parede do poro por meio do metal de transição, acarretando reticulação nas paredes da sílica amorfa (UCHOA, 2017).

Tabela 1. Parâmetros cristalográficos da peneira molecular KIT-6 e dos catalisadores x Zr-KIT-6 ($x = 10, 20$ e 30).

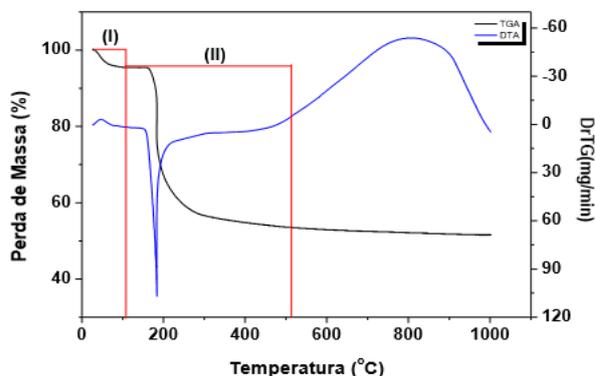
Peneira Molecular	2θ	hkl	d211 (Å)	a_0 (Å)
KIT-6	0,60	2 1 1	148,19	171,11
10Zr-KIT-6	0,26	2 1 1	341,98	394,88
20Zr-KIT-6	0,57	2 1 1	155,99	180,12
30Zr-KIT-6	0,58	2 1 1	153,30	177,06

Análise Termogravimétrica e Derivada da Termogravimétrica (TG/DrTG)

Através da análise termogravimétrica (Figura 2), é possível analisar a temperatura necessária para que todo direcionador orgânico seja removido da amostra. São notórios dois eventos térmico, o primeiro (I) com cerca de 4,91% de perda de massa, a temperaturas próximas de 100 °C, corresponde à decomposição de água e de butanol, que se encontram ligados fisicamente à estrutura do material e o segundo (II) com aproximadamente 42,1% de perda de massa, indicando a decomposição do direcionador orgânico em torno de 512 °C.



Figura 2. Curva TG/DrTG do KIT-6



Caracterização dos Ésteres Metílicos

A Tabela 2 apresenta os resultados de conversão dos triglicerídeos em ésteres metílicos, densidade e índice de acidez, utilizando os catalisadores $x\text{Zr-KIT-6}$ ($x = 10, 20$ e 30) empregando o planejamento fatorial do tipo $2^2 + 3\text{PtCt}$.

Tabela 2. Conversão, densidade e índice de acidez dos ésteres para as condições operacionais.

Ensaio	Razão molar óleo/álcool	Razão molar Si/Zr	Conversão (%)	Densidade (kg.m^{-3})	Índice de acidez (mg.KOH.g^{-1})
1	20	10	20,4	914,0	0,618
2	20	30	16,4	911,9	0,607
3	10	10	18,6	915,7	0,597
4	10	30	16,0	914,2	0,610
5	15	20	13,8	913,0	0,609
6	15	20	16,0	914,3	0,628
7	15	20	15,4	916,0	0,618

Resolução ANP N° 51: Conversão de ésteres (%): $>96,5$; Densidade(Kg.m^{-3}): $850 - 900$; Índice de acidez (mg.KOH.g^{-1}): $0,50$.

A partir dos dados apresentados na Tabela 2, pode-se verificar baixos percentuais de ésteres metílicos. Isso pode ser atribuído as condições reacionais estabelecidas, como o tempo e temperatura de reação e quantidade de catalisador. A maior conversão em ésteres foi obtida no ensaio 1 utilizando o catalisador 10-Zr-KIT-6 com razão molar de óleo/álcool igual a 20, sugerindo assim que, o aumento da quantidade de Zr incorporado na estrutura do KIT-6



contribui para o aumento da acidez dos catalisadores, auxiliando a sua atividade em meio reacional. Além disso, uma maior razão de óleo/álcool permite o deslocamento do equilíbrio da reação para o lado dos produtos, resultando em uma maior conversão dos ácidos graxos livres em ésteres (GAN *et al.*, 2012).

Os valores obtidos nas análises de densidade e índice de acidez estão acima dos padrões determinados pela ANP, porém estão de acordo com os resultados alcançados na conversão de ésteres metílicos. Visto que, uma alta taxa de conversão indica uma elevada conversão de triglicerídeos em monoalquilésteres, com quantidades residuais reduzidas de mono, di e triglicerídeos. Em baixas conversões, o óleo sofre quebras em sua cadeia liberando quantidades significativas desses constituintes, proporcionando o aumento da sua densidade e do seu índice de acidez (PEREIRA, 2016). Além disso, a densidade do biodiesel está ligada diretamente à estrutura molecular de suas moléculas e a presença de impurezas, como o álcool ou substâncias adulterantes, poderá influenciar no seu valor (LÔBO *et al.*, 2009).

Análise Estatística de Dados

A Tabela 3 apresenta os resultados retirados da saída do Minitab 19.0[®] para a ANOVA, onde foram consideradas as variáveis A (razão molar óleo/álcool) e B (razão molar Si/Zr), com intervalo de confiança de 95%. Para valores de P maiores que o nível de significância ($\alpha=0,05$), as médias são iguais entre si, logo os fatores não possuem significância e não influenciam na variável resposta, que é a conversão em ésteres.

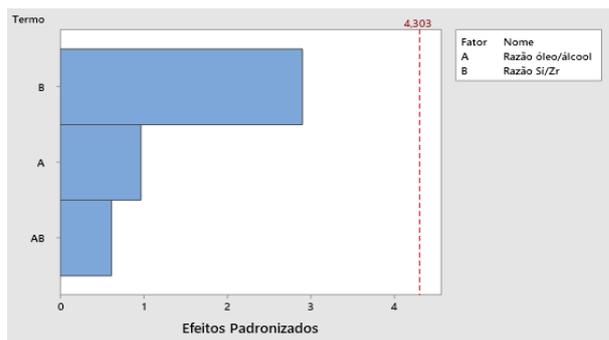
Tabela 3. ANOVA para planejamento fatorial $2^2 + 3$ PtCt.

Fonte de variação	Graus de liberdade (GL)	Soma do Quadrado (SQ)	Quadrado médio ajustado (QM)	Valor De F	Valor de P	Significância
A	1	1,2100	1,2100	0,94	0,435	Não significativo
B	1	10,8900	10,8900	8,42	0,101	Não significativo
AxB	1	0,4900	0,4900	0,38	0,601	Não significativo
Curvatura	1	13,2805	13,2805	10,27	0,085	Não significativo
Erro	2	2,5867	1,2933	-	-	-
Total	6	28,4571	-	-	-	-
R² = 90,91%		R = 0,9535				



O valor obtido para o coeficiente de determinação (R^2) avalia a qualidade do ajuste obtido, indicando o quanto o modelo foi capaz de esclarecer os resultados coletados, e o coeficiente de correlação (R) indica a correlação entre os dados coletados. Sendo assim, pode-se analisar uma boa correlação entre os dados. O Gráfico 1 mostra o diagrama de Pareto, apresentando a significância dos fatores em relação a probabilidade normal dos efeitos.

Gráfico 1. Diagrama de Pareto (nível de significância $\alpha=0,05$)



Através do diagrama de Pareto (Gráfico 1), pode-se analisar que nenhum dos fatores influencia significativamente a variável resposta, como pode ser comprovado a partir dos valores de P obtidos (Tabela 3). Para o teste de curvatura, observa-se que o valor de P é maior que 0,05, sugerindo assim que, a diferença entre a média dos resultados obtidos nos pontos do planejamento fatorial e os resultados obtidos no ponto central foi pequena, logo considera-se que não há curvatura. Deste modo, o modelo com os coeficientes reais é expresso através da Equação (1):

$$\text{Conversão (\%)} = 17,40 + 0,250A - 0,060B - 0,0070AB - 2,783PtCt \quad (1)$$

O Gráfico 2 apresenta a curva de contorno para a interação entre as razões molares de óleo/álcool e Si/Zr, e é possível concluir que, as maiores conversões foram alcançadas utilizando o catalisador 10Zr-KIT-6 com a razão óleo/álcool igual a 20.

Gráfico 2 – Curva de contorno para as variáveis: razão molar óleo/álcool e razão molar Si/Zr





CONSIDERAÇÕES FINAIS

Através dos difratogramas de raios-X, foi confirmada a obtenção de uma mesoestrutura cúbica centrada $Ia3d$ que foi preservada mesmo após a introdução do agente funcionalizante. Na análise termogravimétrica, foi observado que na temperatura de 512 °C todo o direcionador orgânico é decomposto da amostra, desta forma, ao calcinar a 700 °C, além de decompor o P123, o Zr estará predominante na fase monoclinica, apresentando maior estabilidade na reação (PEREIRA, 2017). Por meio da análise de cromatografia gasosa verificou-se que, o óleo obtido apresentou baixas conversões em ésteres metílicos, o que proporcionou valores de densidade e índice de acidez acima das especificações estabelecidas pela ANP, que foram comprovados através das análises de densidade e índice de acidez. De acordo com a análise estatística dos dados, nenhum dos fatores influencia significativamente na variável dependente e como não houve curvatura na região avaliada, o modelo sugerido é linear.

REFERÊNCIAS

DEMIAN, F.P. **Síntese e avaliação de sílica tipo M41S contendo cátions CTA em transesterificação catalítica**. 2010. 128 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - UFSCar, São Carlos – SP, 2010.

DOU, B.; HU, Q.; LI, J.; QIAO, S.; HAO, Z. Adsorption performance of VOCs in ordered mesoporous sílicas with diferente pore structures and surface chemistry. **Journal of Hazardous Materials**. v. 186, p. 1615-1624, 2011.

FERNANDES, F. R. D.; SANTOS, A. G. D.; CALDEIRA, V. P. S.; SOUZA, L. D. **Síntese de materiais mesoporosos: um estudo comparativo entre o SBA-15 e o KIT-6**. In: 5º Encontro Regional de Química & 4º Encontro Nacional de Química, 2015, Mossoró. Anais do 5º Encontro Regional de Química & 4º Encontro Nacional de Química. São Paulo: Editora Edgard Blücher. v. 3, p. 439-448, 2015

FERRARI, R.; OLIVEIRA, V.; da S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja-Taxa de Conversão em Ésteres Etílicos, Caracterização Físico-Química e Consumo em Gerador de Energia. **Química Nova**. v.28, p.19-23, 2005.

GAN, S.; NG, H. K.; CHAN, P. H.; LEONG, F. L., Heterogeneous free fatty acids esterification in waste cooking oil using ion-exchange resins. **Fuel Processing Technology**. v. 102, p. 67-72, 2012.

GHASSAN, T. A.; MOHAMAD I.AL-WIDYAN, B.; ALI O, A. Combustion performance andemissions of ethyl ester of a wastevegetable oil in a water-cooledfurnace. **Applied Thermal Engineering**. v.23, p.285-293, 2003.



KLEITZ, F.; CHOI, S. H.; RYOO, R. Cubic Ia3d mesoporous sílica: synthesis and replication to platinum nanowires, carbono nanorods and carbono nanotubes. **Chemical Communications**. v.7, p. 2136-2137, 2003.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, L. C.; CRUZ, R. S., Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**. v. 32, p. 1596- 1608, 2009.

MONTEIRO, A. P. M. **Influência do método de preparação nas propriedades do óxido de ferro suportado**. 2005, 71p. Tese (Mestrado em Química) – UFB, Salvador – BA, 2005.

PEREIRA, C. E. **Incorporação da zircônia sulfatada a peneira molecular MCM-41 para ser utilizada na reação de transesterificação**. 2017, 154 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – UFCG, Campina Grande – PB, 2017.

PEREIRA, M. F. **Óxido de zinco dopado para produção de biodiesel**. 2016. 121p. Tese (Doutorado em Química) – UFPB, João Pessoa – PB, 2016.

UCHOA, A. F. J. **Síntese de biodiesel por transesterificação do óleo da amêndoa da castanha do caju utilizando catálise heterogênea**. 2017. 94 p. Tese (Doutorado em Química) - UFC, Fortaleza – CE, 2017.

XU, L.; WANG, C.; GUAN, J. Preparation of acid-basebifunctional mesoporous KIT-6 (KIT: Korea Advanced Institute of Science and Technology) and its catalytic performance in Knoevenagel reaction. **Journal of Solid State Chemistry**. v. 213, p. 250-255, 2014.